

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-88285

(P2002-88285A)

(43)公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願2000-280700(P2000-280700)	(71)出願人 000105947 サカタインクス株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号
(22)出願日	平成12年9月14日 (2000.9.14)	(72)発明者 前田 高志 大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ インクス株式会社内
		(72)発明者 深澤 明 大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ インクス株式会社内
		(74)代理人 100065226 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性インクジェット記録液

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 保存安定性が良好で、浸透乾燥による速やかな乾燥性を付与しても高い印字濃度と印字品位を維持し、さらに耐摩擦性、耐水性にも優れる水性インクジェット記録液を提供する。

【解決手段】 炭素数14～20の脂肪族炭化水素基を有する不饱和单量体を5重量%以上、ならびに、(メタ)アクリル酸ベンジル系单量体、及び必要に応じてスチレン系单量体及び/又は(メタ)アクリル酸フェニル系单量体を、合計で15重量%以上含有する单量体成分を共重合して得られる、酸価30～300mg KOH/g、重量平均分子量2,000～50,000の自己水分散性共重合体樹脂を、水及び塩基性化合物からなる水性媒体中で中和又は部分中和してなるハイドロゾルの形態のワニスを用いて顔料を分散させてなる、表面張力が22～45mN/mであり、前記自己水分散性共重合体樹脂がハイドロゾルもしくはエマルジョンの形態で存在する水性インクジェット記録液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の条件1を満足する自己水分散性共重合体樹脂を、水及び塩基性化合物からなる水性媒体中で中和又は部分中和してなるハイドロゾルの形態のワニスを用いて顔料を分散させてなる、表面張力が22~45mN/mであり、且つ下記の条件2を満足することを特徴とする水性インクジェット記録液。

条件1：炭素数14~20の脂肪族炭化水素基を有する不飽和単量体を5重量%以上、ならびに、(メタ)アクリル酸ベンジル系単量体、及び必要に応じてスチレン系単量体及び/又は(メタ)アクリル酸フェニル系単量体を、合計で15重量%以上含有する単量体成分を共重合して得られる、酸価30~300mgKOH/g、重量平均分子量2,000~50,000の自己水分散性共重合体樹脂である。

条件2：前記自己水分散性共重合体樹脂が、水性インクジェット記録液中においてもハイドロゾルもしくはエマルジョンの形態で存在する。

【請求項2】 前記自己水分散性共重合体樹脂が、(メタ)アクリル酸ステアリルと、(メタ)アクリル酸と、スチレン系単量体と、(メタ)アクリル酸ベンジル系単量体との自己水分散性共重合体樹脂であることを特徴とする請求項1記載の水性インクジェット記録液。

【請求項3】 顔料100重量部に対して、前記自己水分散性共重合体樹脂を10~400重量部含有することを特徴とする請求項1又は2記載の水性インクジェット記録液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性インクジェット記録液に関する。さらに詳しくは、保存安定性が良好であり、且つ高い印字濃度でにじまず、さらに速やかな乾燥性と良好な耐摩擦性、耐水性を有する印刷物を与える水性インクジェット記録液に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録液の分野において、印字の速度および品位の向上、そして吐出安定性は非常に重要な課題である。

【0003】 特に、本発明で対象とする水性インクジェット記録液は、揮発性溶剤系インクジェット記録液と比較して相対的に蒸発乾燥が遅く、それが高速化を図る上で障害となることが多い。そこで、浸透性を有する紙などに印刷する場合は、系の表面張力を極力低くして、液滴の溶剤成分を紙中に浸透させ(浸透乾燥)、蒸発乾燥の遅延をカバーする方法が検討されている。

【0004】 現在、市販されているインクジェット記録液は、ほとんどが染料を着色剤とするタイプがあるが、このタイプのものは、紙中に溶剤成分が浸透しても高い印字濃度と高彩度が維持できることが知られている。そのため、染料タイプの水性インクジェット記録液では、

低表面張力化により積極的に浸透乾燥を利用して、印字の高速化を実現してきた。しかし、耐候性の不良により印字物の長期間の保存ができず、また汗などに対して耐水性が低いなどといった、染料の根本的な欠点が指摘されるにつれて、最近は顔料タイプへの移行が要望されている。

【0005】 顔料タイプの水性インクジェット記録液でも、高速化を図ろうとすると、やはり浸透乾燥を利用せざるを得なくなるが、染料タイプと異なり、記録液の表面張力が低くなるにつれて、十分な印字濃度や発色性が得られず、にじみ易いという問題が発生する。また、印字塗膜の凝集力が低下して、耐水性や耐摩擦性が不良になるという問題もある。さらに、顔料分散性の不良に起因して、吐出安定性や保存安定性などの、いわゆるインクジェット記録液の信頼性が低下するという、顔料タイプ本来の問題も未解決のままである。

【0006】 そこで、これらの問題を解決する手段として、①特開平8-183920号公報には、炭素数8以下のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルと、(メタ)アクリル酸と、スチレン或いはスチレン系誘導体とを共重合して得られる自己水分散性樹脂に内包された着色剤からなる粒子を分散してなるインクジェット記録用水性インクが、②特開平10-195352号公報には、顔料、ポリマー分散剤、ハイドロゾルポリマー(耐地汚れ性の改善のために添加)からなるインクジェット記録用水性インクが、③特開平8-3500号公報には、芳香環(スチレン若しくはスチレン誘導体又はビニルナフタレン若しくはビニルナフタレン誘導体)、長鎖アルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル、

カルボン酸基含有単量体を有する共重合体からなるアニオン性高分子分散剤を使用するインクジェット記録用水性インクが、④前記特開平8-18390号公報、さらに特開平08-218013号公報、特開平10-46075号公報等には、予め、自己水分散性樹脂をアルコールやケトンといった有機溶剤に溶解させて顔料を分散させた後、水を加えて転相乳化し、樹脂-顔料複合粒子を水性媒体中に分散させたインクジェット記録用水性インクが開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、①~③の系では、期待される顔料分散効果が得られないという問題、印字濃度や発色性も十分でないという問題、貯蔵安定性が十分でないという問題等がある。

【0008】 また、④の系では、顔料分散時に、樹脂が有機溶剤のみと相互作用を起こし、期待される顔料分散の効果が得られず、また、印字濃度や発色性も十分でないという問題がある。さらに、水性インクジェット記録液の中に多量の溶剤が残るために、保存安定性が低下し、一方、余分の有機溶剤を除去するとすれば、経済的に不利となることは否めない。

【0009】すでに本発明者らは、この問題を解決するために、特願平11-74147号で、表面張力が35mN/m以上の水溶性環状含窒素有機溶剤含有溶液中に特定の共重合体樹脂を溶解して得られる樹脂ワニスを用いて顔料を分散させた後、共重合体樹脂がハイドロゾルもしくはエマルジョンの形態に相転移するまで水を添加して得られる水性インクジェット記録液を提案している。

【0010】これにより、顔料分散性、保存安定性が良好であり、且つ浸透乾燥による速やかな乾燥性を付与しても高い印字濃度と印字品位を維持し、さらに耐摩擦性、耐水性にも優れる印刷物を与える水性インクジェット記録液が得られるが、水性インクジェット記録液中に水溶性環状含窒素有機溶剤が残存するという問題がある。

【0011】本発明の課題は、水溶性環状含窒素有機溶剤を使用することなく、顔料分散性、保存安定性が良好であり、浸透乾燥による速やかな乾燥性を付与しても高い印字濃度と印字品位を維持し、さらに耐摩擦性、耐水性にも優れる印刷物を与える水性インクジェット記録液を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、水性媒体中でハイドロゾルの形態で存在し、かつ水性インクジェット記録液中でハイドロゾルもしくはエマルジョンの形態で存在する特定の自己分散性共重合体樹脂を使用することにより前記課題を解決する水性インクジェット記録液が得られることを見出し、本発明を完成させたものである。

【0013】すなわち、請求項1にかかる発明は、下記の条件1を満足する自己分散性共重合体樹脂を、水及び塩基性化合物からなる水性媒体中で中和又は部分中和してなるハイドロゾルの形態のワニスを用いて顔料を分散させてなる、表面張力が22~45mN/mであり、且つ下記の条件2を満足することを特徴とする水性インクジェット記録液に関する。

条件1：炭素数14~20の脂肪族炭化水素基を有する不飽和単量体を5重量%以上、ならびに、(メタ)アクリル酸ベンジル系単量体、及び必要に応じてスチレン系単量体及び/又は(メタ)アクリル酸フェニル系単量体を、合計で15重量%以上含有する単量体成分を共重合して得られる、酸価30~300mgKOH/g、重量平均分子量2,000~50,000の自己分散性共重合体樹脂である。

条件2：前記自己分散性共重合体樹脂が、水性インクジェット記録液においてもハイドロゾルもしくはエマルジョンの形態で存在する。

【0014】また、請求項2にかかる発明は、前記自己分散性共重合体樹脂が、(メタ)アクリル酸ステアリルと、(メタ)アクリル酸と、スチレン系単量体と、

(メタ)アクリル酸ベンジル系単量体との自己分散性共重合体樹脂であることを特徴とする請求項1記載の水性インクジェット記録液に関する。

【0015】また、請求項3にかかる発明は、顔料100重量部に対して、前記自己分散性共重合体樹脂を10~400重量部含有することを特徴とする請求項1又は2記載の水性インクジェット記録液に関する。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0017】まず、本発明で使用する顔料としては、一般にインクジェット記録液や水性印刷インキで使用される各種の無機顔料や有機顔料が使用できる。具体的には、無機顔料として、酸化チタン、ベンガラ、アンチモンレッド、カドミニウムイエロー、コバルトブルー、群青、紺青、カーボンブラック、黒鉛などの有色顔料(白色、黒色などの無彩色の着色顔料も有機顔料に含める)、および、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク等の体质顔料を挙げることができる。また、有機顔料としては、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料などを挙げることができる。

【0018】次に、本発明では、インクジェット記録液のペインダー樹脂として、分子内に疎水基とカルボキシル基(酸無水物基などの容易にカルボキシル基を生成する基を含む)を含有し、水性媒体中でハイドロゾルの形態をとる自己分散性共重合体樹脂を使用する。

【0019】前記自己分散性共重合体樹脂としては、疎水性基として炭素数が14~20の脂肪族炭化水素基を有する単量体を全単量体成分に対して5重量%以上、ならびに、(メタ)アクリル酸ベンジル系単量体、及び必要に応じてスチレン系単量体及び(メタ)アクリル酸フェニルを全単量体成分に対して15重量%以上、なかなかんずく30重量%以上となる量で共重合させたものが好ましい。さらに、前記炭素数14~20の脂肪族炭化水素基を有する単量体、(メタ)アクリル酸ベンジル系単量体及びスチレン系単量体の合計を全単量体成分に対して40重量%以上となる量で反応させたものがより好適である。前記炭素数が14~20の脂肪族炭化水素基を有する単量体の割合が5重量%未満では、顔料分散性が低下する。また、前記(メタ)アクリル酸ベンジル系単量体、及び必要に応じて用いるスチレン系単量体及び/又は(メタ)アクリル酸フェニル系単量体の合計の割合が15重量%未満では、本発明のハイドロゾルの形態のワニスが得られない。

【0020】本発明の自己分散性共重合体樹脂を得るために使用するカルボキシル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノハキシル、マレイン酸

モノオクチル、マレイン酸モノ-2-エチルヘキシル、マレイン酸モノラウリル等の炭素数8～13の脂肪族炭化水素基を有するマレイン酸モノエステル化合物、マレイン酸モノミリスチル、マレイン酸モノセチル、マレイン酸モノステアリル、マレイン酸モノオレイル、マレイン酸モノエイコシル等の炭素数14～20の脂肪族炭化水素基を有するマレイン酸モノエステル化合物、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等のマレイン酸ジエステル化合物、クロトン酸とそのエステル化合物、イタコン酸とそのエステル化合物等を挙げることができる。

【0021】本発明の自己水分散性共重合体樹脂を得るために使用する炭素数が14～20の脂肪族炭化水素基を有する単量体としては、炭素数14～20の脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル、上記炭素数14～20の脂肪族炭化水素基を有するマレイン酸モノエステル化合物等が例示できる。炭素数14～20の脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸ミリスチル(脂肪族炭化水素基の炭素数14)、(メタ)アクリル酸セチル(脂肪族炭化水素基の炭素数16)、(メタ)アクリル酸ステアリル(脂肪族炭化水素基の炭素数18)、(メタ)アクリル酸オレイル(脂肪族炭化水素基の炭素数18)、(メタ)アクリル酸エイコシル(脂肪族炭化水素基の炭素数20)等が例示できる。

【0022】本発明の自己水分散性共重合体樹脂を得るために使用する(メタ)アクリル酸ベンジル系単量体としては、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸ベンジル等が使用できる。

【0023】本発明の自己水分散性共重合体樹脂を得るために必要に応じて使用するスチレン系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、 t -ブチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレン等が使用できる。

【0024】本発明の自己水分散性共重合体樹脂を得るために必要に応じて使用する(メタ)アクリル酸フェニル系単量体としては、メタクリル酸フェニル、アクリル酸フェニル等が使用できる。

【0025】さらに、本発明の自己水分散性共重合体樹脂を得るために、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル等の炭素数1～13の脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシプロピル等の炭素数2～8のヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル化合

物、(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、オレフィン系化合物等も使用可能である。

【0026】一般に、(メタ)アクリル酸やマレイン酸を使用した共重合体樹脂は、酸価、分子量、中和度、および疎水性基の含有量等の種々のファクターにより、水性媒体中で溶解状態、ハイドロゾルもしくはエマルジョン、および凝集沈殿状態のいずれの形態もとりうる。

【0027】しかし、本発明においては、自己水分散性共重合体樹脂による良好な顔料分散性や保存安定性、あるいは高い印字濃度等を得るために、自己水分散性共重合体樹脂が、顔料分散処理時の処方では水性媒体中でハイドロゾルの形態にあり、かつインクジェット記録液の最終処方においてはハイドロゾルもしくはエマルジョンの形態、好ましくはハイドロゾルの形態になるように、前記のそれぞれのファクターを調整する。

【0028】そのため、自己水分散性共重合体樹脂の酸価は30mg KOH/g以上が好ましく、より好ましくは50mg KOH/g以上である。マレイン酸系単量体を用いて分子内にカルボキシル基を導入する場合は、酸価は100mg KOH/g以上が望ましい。一方、インク皮膜の耐水性の面から、自己水分散性共重合体樹脂の酸価は300mg KOH/g以下が好ましく、より好ましくは200mg KOH/g以下である。

【0029】また、自己水分散性共重合体樹脂の分子量としては、高分子量になるほど凝集沈殿の起こる可能性が高くなるため、重量平均分子量で2,000～50,000であるのが好ましく、より好ましくは5,000～30,000程度である。

【0030】また、自己水分散性共重合体樹脂に対する30塩基性化合物による中和度については、酸価が200mg KOH/g以下の場合には100%以上が好ましく、酸価が200mg KOH/gを超える場合には、インクジェット記録液の吐出安定性を低下させない範囲であれば、100%未満の部分中和でもよい。

【0031】本発明においては、特に、単量体成分として、(メタ)アクリル酸ステアリルと、(メタ)アクリル酸と、スチレン系単量体及び(メタ)アクリル酸ベンジル系単量体とを主成分とし、全単量体に対する(メタ)アクリル酸ステアリルの割合が5重量%以上、好ましくは5～30重量%で、全単量体に対するスチレン系単量体及び(メタ)アクリル酸ベンジル系単量体の合計の割合が15重量%以上、好ましくは30～70重量%のものを用いて得られる、酸価50～200mg KOH/g、重量平均分子量5,000～30,000の自己水分散性共重合体樹脂が、バランスの優れたものとなる。

【0032】さらに、本発明で利用可能な塩基性化合物としては、水酸化アンモニウム等の無機塩基性化合物、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン等の有機塩基性化合

物を挙げることができる。その中でも、乾燥性と吐出安定性の面から不揮発性のアミン系塩基性化合物が好適であり、とりわけ、トリエチレンジアミン、2-メチルトリエチレンジアミン等のトリエチレンジアミン誘導体が好適である。

【0033】本発明では、顔料を分散させるために、前記の自己水分散性共重合体樹脂を、水及び塩基性化合物などからなる水性媒体中で中和又は部分中和して、ハイドロゾルの形態の樹脂ワニスとして利用する。

【0034】このハイドロゾルの形態の樹脂ワニスを製造する方法としては、たとえば、有機溶剤中で合成した自己分散性共重合体樹脂を、有機溶剤を留去した後、水および塩基性化合物からなる水性媒体中で中和又は部分中和させることにより得ることができる。

【0035】次に、顔料分散用樹脂ワニスを用いて顔料を分散する方法としては、まず、顔料分散用樹脂ワニスと顔料、必要に応じて顔料分散剤、粘度調整用希釈剤などを混合した後、湿式サーキュレーションミル、ビーズミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー、パールミル等の各種分散機で練肉する方法が利用される。インクジェット記録液では、通常の印刷インキと比較して、より微細に顔料を分散させる必要があり、分散機としては特に湿式サーキュレーションミルが好ましい。その際に、顔料を分散させるために必要な分散用樹脂の固形分量としては、顔料100重量部に対して10~400重量部、好ましくは10~200重量部程度である。

【0036】本発明では、顔料の分散工程が終了した後、さらに、水、あるいはインクジェット記録液への印字適性や乾燥性の付与などを目的として、必要に応じて、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール類、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール等の(ポリ)アルキレングリコールとそのアルキルエーテル類等の水混和性溶剤を添加することもできる。また、界面活性剤、粘度調整剤、消泡剤、成膜助剤等の各種添加剤を添加することもできる。

【0037】インクジェット記録液の最終的な処方において、自己水分散性共重合体樹脂はハイドロゾルもしくはエマルジョンの形態、好ましくはハイゾロゾルの形態で安定的に維持されねばならない。そこで予め顔料を除いた処方で樹脂の形態を観察しながら、実験的に、水、塩基性化合物、その他添加剤の使用量を定めておくと、以後、同じ処方を利用してインクジェット記録液の製造を行うことができる。その際、インクジェット記録液の最終的な処方における顔料の含有量が0.5～30重量%、なかんづく1.0～10重量%の範囲となるように各成分の使用量を調節するのが好ましい。

【0038】また、本発明のインクジェット記録液は、浸透乾燥により乾燥性を向上させるものであり、この点

から系の表面張力を22~45mN/mにするのが好ましい。特により少量で表面張力を低下させることのできる有機溶剤として、(ポリ)アルキレングリコールのモノアルキルエーテルの添加は有効である。

【0039】さらに、本発明のインクジェット記録液の粘度としては、使用時の環境温度において1.0～20.0mPa・sが好適であり、粘度がこの範囲にあるとき、吐出安定性も良好で、高速でじみの少ない印字画像を得ることができる。

10 【0040】本発明のインクジェット記録液は、水性系でありながら顔料分散性が良好で、貯蔵安定性が良好であり、さらに紙などの浸透性の基材に印字されたときに、浸透乾燥性を上げても色の濃度が高く維持できる。また、皮膜凝集力が強固であるため、耐水性や耐摩擦性も良好であるなどの優れた効果を有する。

[0041]

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、本実施例において

20 「部」および「%」は「重量部」および「重量%」を表わす。

【0042】<共重合体樹脂液の製造方法>

製造例 1

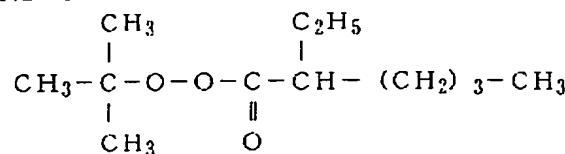
攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管を備えた四つロフラスコに、酢酸ブチル180部を仕込んで100℃に加熱し、窒素ガスを導入しながら、メタクリル酸15.3部、メタクリル酸ステアリル20.0部、スチレン15.0部、メタクリル酸ベンジル49.7部、開始剤として下記のカヤエステルO-50TLの7.2部および

30 酢酸ブチル46部の混合物を1.5時間かけて滴下し、さらに同温度に保ちながら2時間共重合させた後、溶媒を減圧下で蒸留し、重量平均分子量10,000、酸価100mg KOH/g、ガラス転移温度67℃の固形共重合体樹脂を得た。この固形共重合体樹脂30部を、トリエチレンジアミン7.5部と水62.5部の混合溶液に加え、攪拌して、共重合体樹脂液（固形分30%、共重合体樹脂液N o. 1）を得た。

【0043】カヤエステルO-50TL：下記の式で表される $t-bu\text{tyl}\text{peroxy-2-ethyl-hexanoate}$ の50%トルエン溶液

[0.0441]

[化1]



〔0045〕製造例2

攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管を備えた四つロフラスコに、酢酸ブチル 180 部を仕込んで 100℃ に加熱

し、窒素ガスを導入しながら、アクリル酸10.3部、メタクリル酸ステアリル20.0部、スチレン15.0部、メタクリル酸ベンジル54.7部、開始剤としてカヤエステルO-50TLの7.2部および酢酸ブチル46部の混合物を1.5時間かけて滴下し、さらに同温度に保ちながら2時間共重合させた後、溶媒を減圧下で蒸留し、重量平均分子量10,000、酸価80mgKOH/g、ガラス転移温度61.6℃の固体共重合体樹脂を得た。この固体共重合体樹脂30部を、トリエチレンジアミン7.5部と水62.5部の混合溶液に加え、攪拌して、共重合体樹脂液（固体分30%、共重合体樹脂液No.2）を得た。

【0046】製造例3

攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管を備えた四つ口フランコに、酢酸ブチル180部を仕込んで100℃に加熱し、窒素ガスを導入しながら、メタクリル酸15.3部、メタクリル酸ステアリル20.0部、メタクリル酸ベンジル64.7部、開始剤としてカヤエステルO-50TLの7.2部および酢酸ブチル46部の混合物を1.5時間かけて滴下し、さらに同温度に保ちながら2時間共重合させた後、溶媒を減圧下で蒸留し、重量平均分子量10,000、酸価100mgKOH/g、ガラス転移温度60℃の固体共重合体樹脂を得た。この固体共重合体樹脂30部を、トリエチレンジアミン7.5部と水62.5部の混合溶液に加え、攪拌して、共重合体樹脂液（固体分30%、共重合体樹脂液No.3）を得た。

【0047】製造例4

攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管を備えた四つ口フランコに、酢酸ブチル180部を仕込んで100℃に加熱し、窒素ガスを導入しながら、メタクリル酸38.3部、メタクリル酸ステアリル20.0部、スチレン15.0部、メタクリル酸ベンジル26.7部、開始剤としてカヤエステルO-50TLの7.2部および酢酸ブチル46部の混合物を1.5時間かけて滴下し、さらに同温度に保ちながら2時間共重合させた後、溶媒を減圧下で蒸留し、重量平均分子量11,000、酸価250mgKOH/g、ガラス転移温度83℃の固体共重合体樹脂を得た。この固体共重合体樹脂30部を、トリエチレンジアミン18.7部と水51.3部の混合溶液に加え、攪拌して、共重合体樹脂液（固体分30%、共重合体樹脂液No.4）を得た。

【0048】製造例5

攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管を備えた四つ口フランコに、酢酸ブチル180部を仕込んで100℃に加熱し、窒素ガスを導入しながら、メタクリル酸15.3部、メタクリル酸ステアリル20.0部、スチレン64.7部、開始剤としてカヤエステルO-50TLの7.2部および酢酸ブチル46部の混合物を1.5時間かけて滴下し、さらに同温度に保ちながら2時間共重合

させた後、溶媒を減圧下で蒸留し、重量平均分子量11,000、酸価100mgKOH/g、ガラス転移温度89.8℃の固体共重合体樹脂を得た。この固体共重合体樹脂30部を、トリエチレンジアミン7.5部と水62.5部の混合溶液に加え、攪拌して、共重合体樹脂液（固体分30%、共重合体樹脂液No.5）を得た。

【0049】製造例6

攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管を備えた四つ口フランコに、酢酸ブチル180部を仕込んで100℃に加熱し、窒素ガスを導入しながら、メタクリル酸38.3部、メタクリル酸ステアリル20.0部、スチレン41.7部、開始剤としてカヤエステルO-50TLの7.2部および酢酸ブチル46部の混合物を1.5時間かけて滴下し、さらに同温度に保ちながら2時間共重合させた後、溶媒を減圧下で蒸留し、重量平均分子量16,000、酸価250mgKOH/g、ガラス転移温度96℃の固体共重合体樹脂を得た。この固体共重合体樹脂30部を、トリエチレンジアミン15.0部と水55.0部の混合溶液に加え、攪拌して、共重合体樹脂液（固体分30%、共重合体樹脂液No.6）を得た。

【0050】製造例7

攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管を備えた四つ口フランコに、酢酸ブチル180部を仕込んで100℃に加熱し、窒素ガスを導入しながら、メタクリル酸15.3部、メタクリル酸ノルマルブチル20.0部、スチレン15.0部、メタクリル酸ベンジル49.7部、開始剤としてカヤエステルO-50TLの7.2部および酢酸ブチル46部の混合物を1.5時間かけて滴下し、さらに同温度に保ちながら2時間共重合させた後、溶媒を減圧下で蒸留し、重量平均分子量11,000、酸価100mgKOH/g、ガラス転移温度63℃の固体共重合体樹脂を得た。この固体共重合体樹脂30部を、トリエチレンジアミン7.5部と水62.5部の混合溶液に加え、攪拌して、共重合体樹脂液（固体分30%、共重合体樹脂液No.7）を得た。

【0051】製造例8

攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管を備えた四つ口フランコに、酢酸ブチル180部を仕込んで100℃に加熱し、窒素ガスを導入しながら、メタクリル酸15.3部、メタクリル酸ステアリル20.0部、メタクリル酸メチル65.0部、開始剤としてカヤエステルO-50TLの7.2部および酢酸ブチル46部の混合物を1.5時間かけて滴下し、更に同温度に保ちながら2時間共重合させた後、溶媒を減圧下で蒸留し、重量平均分子量11,000、酸価100mgKOH/g、ガラス転移温度91℃の固体共重合体樹脂を得た。この固体共重合体樹脂30部を、トリエチレンジアミン7.5部と水62.5部の混合溶液に加え、攪拌して、共重合体樹脂液（固体分30%、共重合体樹脂液No.8）を得た。

【0052】製造例1～8で得られた共重合体樹脂の組

成ならびにガラス転移温度および酸価をまとめて示す。
表1における単量体の略称はつぎの単量体を表わす。

MAA: メタクリル酸

AA: アクリル酸

SMA: メタクリル酸ステアリル

BnMA: メタクリル酸ベンジル

St: スチレン

nBMA: メタクリル酸n-ブチル

MMA: メタクリル酸メチル

【0053】また、前記ガラス転移温度は、Woodの式により求めた理論ガラス転移温度であり、ホモポリマーのガラス転移温度としてつぎの値を用いて計算した。

メタクリル酸: 130°C

アクリル酸: 106°C

メタクリル酸ステアリル: 38°C

メタクリル酸ベンジル: 54°C

スチレン: 100°C

メタクリル酸n-ブチル: 20°C

メタクリル酸メチル: 105°C

【0054】実施例1～3および比較例1～5

＜顔料分散用樹脂ワニス及び顔料練肉ベースインクの調製＞共重合体樹脂液N o. 1～8のそれぞれについて、共重合体樹脂液13.5部に水71.5部を加え混合して顔料分散用樹脂ワニスを調製し、さらに顔料（プリントテックス80、デグサ社製）15部を加えて攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉し、ベースインクを得た。

【0055】＜インクジェット記録液の調製＞上記の方法で得たベースインク40部、水45部、グリセリン10部、ノルマルブタノール5部を攪拌混合して、実施例1～3、比較例1～5のインクジェット記録液を得た。

【0056】＜樹脂の媒体中の状態の確認＞顔料分散樹脂ワニス（状態1）、及び、インクジェット記録液から顔料を除いた处方で調製した媒体／樹脂系（状態2）について、室温で3日経過後の外観を観察し、次の基準に基いて判定した。その結果を表1に示す。

【0057】評価基準

4: 無色透明

3: 半透明

2: 乳白色

1: 樹脂が沈降する

【0058】前記における半透明の状態がハイドロゾルの状態であり、乳白色の状態がエマルジョンの状態である。

【0059】＜インクジェット記録液の性能評価＞

1. 表面張力の測定

実施例1～3、比較例1～5のインクジェット記録液の表面張力を表面張力計（HLV-ST型、共和界面科学（株）製）を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0060】2. 保存安定性試験

実施例1～3、比較例1～5のインクジェット記録液をガラス瓶に採取し、密栓して60°Cで10日間保存した時の沈降物の有無を観察し、次の基準に基いて保存安定性を評価した。その結果を表1に示す。

【0061】評価基準

A: 全く沈降物がないもの

B: 僅かに沈降物があるもの

C: 沈降物が多くて実用性に乏しいもの

【0062】＜印刷物の性能評価＞

10 1. インクジェット記録液の印刷方法

上記の保存安定性でB以上の評価であったものにつき、市販のインクジェットプリンター（MJ-830C、ピエゾタイプ、セイコーエプソン（株）製）を用いて、記録紙Xeroxに印刷した。

【0063】2. 印刷物の評価方法

以下の評価方法により印刷物を評価し、その結果を表1に示す。

【0064】・印字濃度

印刷物のべた部の濃度をマクベス反射濃度計RT-9120で測定し、次の基準に基いて評価した。

【0065】評価基準

A: 濃度値が1.20を超えるもの

B: 濃度値が1.15を超える1.20以下のもの

C: 濃度値が1.10を超える1.15以下のもの

D: 濃度値が1.10以下のもの

【0066】・乾燥性

インクジェット記録液の印刷直後に指触し、記録液が指に付着しなくなるまでの時間から、次の基準に基いて乾燥性を評価した。

20 3. 【0067】評価基準

A: 2秒以内に乾燥するもの

B: 2秒を超えて5秒以内に乾燥するもの

C: 5秒を超えて乾燥しないもの

【0068】・にじみ

約0.3mmの細線を印刷し、にじみによる太りを観察し、次の基準に基いて評価した。

【0069】評価基準

A: にじみがなく、そのままの太さで印刷ができるものの

40 B: 部分的に太りがみられるが、2倍以上の太りは観察されないもの

C: 全体的に2倍以上の太りが観察されるもの

【0070】・耐摩擦性

学振型耐摩擦試験機を用いて、普通紙を当て紙として荷重200gで5回摩擦した後の印刷物の状態を観察し、次の基準に基いて耐摩擦性を評価した。

【0071】評価基準

A: 印字がかすれないもの

B: 印字がわずかにかすれるが、文字がはっきりと判読できるもの

C: 印字がかすれて文字が判読できないもの

【0072】・耐水性

印字の表面にスポイドで水を数滴滴下し、5秒後にティッシュペーパーで拭き取った時の印刷物の状態を観察し、次の基準に基いて評価した。

【0073】評価基準

A: 印字がにじまない

*B: 印字はわずかににじむが、文字ははっきり判読できるもの

C: 印字がにじんで、文字が判読しづらいもの

D: 印字がにじんで文字が判読できないもの

【0074】

【表1】

表 1

	実施例			比較例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
共重合体樹脂液No.	1	2	3	4	5	6	7	8
ガラス転移温度(℃)	67	61.6	60	83	89.8	96	63	91
酸価(mgKOH/g)	100	80	100	250	100	250	100	100
組成	MAA SMA St BnMA	AA SMA St BnMA	MAA SMA St BnMA	MAA SMA St BnMA	MAA SMA St BnMA	MAA SMA St BnMA	MAA nBMA St BnMA	MAA SMA MMA
塩基性化合物の使用量(%) ^{*1}	250	250	250	250	250	200	250	250
樹脂の媒体中の状態	状態1 状態2	3 3	3 3	4 4	1 1	4 4	3 3	4 4
記録液表面張力(mN/m)	32	32	32	32	32	32	32	33
記録液の評価	保存安定性 印字濃度 乾燥性 にじみ 耐摩擦性 耐水性	A A A A A A	A A A A A A	A B A B A B	C — — — — —	C — — — — —	B C A B A A	A D A B A A

*1: 塩基性化合物の使用量は、共重合体樹脂を中和するのに必要な量を100%としたときの値

【0075】

【発明の効果】以上、実施例と比較例を挙げて具体的に 30 にじみがなく、さらに耐摩擦性、耐水性も良好な印刷物示したように、本発明のインクジェット記録液は、保存※ 得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 上野 吉昭

大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ
インクス株式会社内

(72)発明者 喜多 知浩

大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ
インクス株式会社内

(72)発明者 橋本 有佳

大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ
インクス株式会社内

F ターム(参考) 2C056 EA05 EA13 FC01 FC02

2H086 BA01 BA53 BA59 BA60 BA62

4J039 AD03 AD09 AD10 BA12 BE01

BE12 CA06 EA10 EA36 EA38

EA42 EA44 EA47 GA24

C: 印字がかすれて文字が判読できないもの

【0072】・耐水性

印字の表面にスポイドで水を数滴滴下し、5秒後にティッシュペーパーで拭き取った時の印刷物の状態を観察し、次の基準に基いて評価した。

【0073】評価基準

A: 印字がにじまない

* B: 印字はわずかににじむが、文字ははつきり判読できるもの

C: 印字がにじんで、文字が判読しづらいもの

D: 印字がにじんで文字が判読できないもの

【0074】

【表1】

表 1

	実施例			比較例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
共重合体樹脂液No.	1	2	3	4	5	6	7	8
共重合体樹脂	ガラス転移温度(℃)	67	61.6	60	83	89.8	96	63
	酸価(mgKOH/g)	100	80	100	250	100	250	100
組成	MAA SMA St BnMA	AA SMA St BnMA	MAA SMA St BnMA	MAA SMA St BnMA	MAA SMA St BnMA	MAA SMA St BnMA	MAA nBMA St BnMA	MAA SMA MMA
塩基性化合物の使用量(%) ^{*1}	250	250	250	250	250	200	250	250
樹脂の媒体中の状態	状態1 状態2	3 3	3 3	4 4	1 1	4 4	3 3	4 4
記録液表面張力(mN/m)	32	32	32	32	32	32	32	33
記録液の評価	保存安定性 印字濃度 乾燥性 にじみ 耐摩擦性 耐水性	A A A A A A	A A A B A A	A B A B A B	C — — — — —	C — — — — —	B C A B A A	A D A B A A

*1: 塩基性化合物の使用量は、共重合体樹脂を中和するのに必要な量を100%としたときの値

【0075】

【発明の効果】以上、実施例と比較例を挙げて具体的に 30 にじみがなく、さらに耐摩擦性、耐水性も良好な印刷物示したように、本発明のインクジェット記録液は、保存※ 得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 上野 吉昭

大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ
インクス株式会社内

(72)発明者 喜多 知浩

大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ
インクス株式会社内

(72)発明者 橋本 有佳

大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ
インクス株式会社内

F ターム(参考) 2C056 EA05 EA13 FC01 FC02

2H086 BA01 BA53 BA59 BA60 BA62
4J039 AD03 AD09 AD10 BA12 BE01
BE12 CA06 EA10 EA36 EA38
EA42 EA44 EA47 GA24